

П.І. Мельник, С.П. Новосядлий, В.М. Бережанський, В.М. Вівчарук

Спектрометрія в субмікронній технології ВІС

*Кафедра радіофізики і електроніки Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57, 76025 Івано-Франківськ, Україна e-mail: nsp@pu.if.ua, berezhansky@mail.ru, vivov@bigmir.net*

Розроблені методи контролю складу поверхні шарів субмікронних структур ВІС, що охоплюють широкий діапазон спектрів від інфрачервоних хвиль, прозорих для кремнію, до частинок у вигляді пучків електронів, протонів, нейтронів та α -частинок.

Ключові слова: тестовий контроль, спектрометрія, еліпсометрія, спектральні методи.

Стаття поступила до редакції 17.02.2007; прийнята до друку 14.09.2007

Вступ

Вміст атомів основних елементів і домішок в напівпровіднику, а також характер їх розподілу в об'ємі визначають фундаментальні електро-фізичні параметри структур великих інтегральних схем. Контроль складу кристалічної структури дає первинну інформацію для подальших досліджень кристалічної та електронної структури, характеру хімічного зв'язку, ступені легування, дефектності. Особливо велику роль відіграє контроль складу при вирішенні питання отримання однорідно легованих шарів кристалів із заданим концентраційним профілем в активних зонах субмікронних структур. Аналітичною стороною таких досліджень стає спектрометрія.

Традиційними об'єктами вивчення є полі- і монокристали, які досліджуються або у вигляді об'ємних взірців, або у вигляді спеціально підготовлених поверхневих структур. Тут увага зосереджується на вивченні поверхневих шарів кристалів, а також спеціально синтезованих багатошарових тестових структур, наприклад, напівпровідникових епітансійних гетероструктур, структур МОН, КМОН, шаруватих структур.

Сучасний розвиток мікроелектроніки, особливо її перехід в субмікронний діапазон та нанотехнології вимагають подальшого удосконалення методів контролю підвищення їх локальності, точності, експресності з обробкою інформації через комп'ютерні системи.

Вданій статті зупинимось на питанні контролю складу поверхневих шарів та локальних і об'ємних областей при формуванні субмікронних структур ВІС.

І. Контроль складу поверхні шаруватих структур

Дослідження реальної поверхні кристалів є важливими як в науковому, так і в прикладному плані, а саме в тих областях, де поверхня є робочим об'єктом (емісійна електроніка, твердотільна і наноелектроніка). Поверхня підкладок в багатьох аспектах визначає особливості процесів, що протікають на ній та визначають електро-фізичні властивості приладних структур. Крім цього, поверхневі забруднення можуть стати основними джерелами шкідливих домішок при окислювально-дифузійних процесах та епітаксійному нарощуванні функціональних шарів структур ВІС.

Існує ряд традиційних методів контролю складу поверхні, що базуються на використанні прецизійних прийомів хімічного та електро-хімічного травлення з наступним визначенням складу розчину чи поверхні [3, 4, 5].

Проте, арсенал сучасних методів аналізу складають методи спектрометрії поверхні твердого тіла чи приладної структури [4, 5, 6], основні з яких наведені в табл.1, вони охоплюють широкий спектр від інфрачервоних променів до елементарних частинок (електронів, протонів, нейтронів).

Для генерації аналітичного сигналу використовують електромагнітне випромінювання від інфрачервоного до рентгенівського, електрони та іони в широкому діапазоні енергій, електричне поле та ядерні реакції. Товщину інформаційної зони регулюють зміною параметрів первинного збудження або глибиною виходу генераційного сигналу.

Сучасні методи контролю складу поверхні повинні задовільняти таким вимогам [5, 6]:

1. Інформаційна глибина порядку декількох атомних шарів.
2. Інформація повинна бути достатньою для ідентифікації більшості елементів періодичної системи та природи хімічних зв'язків.
3. Повинні бути неруйнівними і дозволяти використання тестових структур.
4. Повинні дозволяти використання будь-якої поверхні твердого тіла, незалежно від її топографії і структури.

Із наявного переліку (понад 60 методів контролю) цим вимогам задовільняють лише чотири:

1. Фотоелектронна спектроскопія, яку у варіанті з рентгенівським збудженням називають рентгено-електронною спектроскопією або електронною спектроскопією для хімічного аналізу (ECXA, англ. ESCA).
2. Електронна Оже-спектроскопія (EOC, англ. AES)

3. Спектроскопія іонного розсіювання (CIP, англ. ISS).

4. Мас-спектрометрія вторинних іонів (MCBI, англ. SIMS), яку у варіанті з високою поверхневою локальністю називають іонним мікроаналізом (ИМА).

Основні характеристики вказаних 4 методів контролю складу поверхні приведені в таблиці 2.

В основі методу ECXA – електронної спектроскопії для хімічного аналізу (ESCA – Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) лежить явище емісії електронів під дією монохроматичного рентгенівського випромінювання. Енергетичний спектр електронів, емітованих із зовнішніх електронних рівнів поверхневих атомів, відповідає складу досліджуваної поверхні. Цим методом можна визначити всі елементи, починаючи від літію. Він є незамінним при дослідженні перерозподілу домішок

Таблиця 1

Основні сучасні методи контролю складу поверхні структур.

№ п/п	Спосіб збудження	Аналітичний сигнал		
		Фотони	Електрони	Іони
		Методи дослідження		
1.	Фотони	Інфрачервона спектроскопія Рапан-спектроскопія або релаксційна спектроскопія глибоких рівнів (DLTS) Рентгенофлуорисцент-ний аналіз	Фотоелектронна спектроскопія	Мас-спектрометрія з лазерним збудженням
2.	Електрони	Рентгеноспектральний мікроаналіз Спектроскопія порого-вих потенціалів Катодолімінісценція	Електронна Оже- спектроскопія (EOC) Дифракція повільних електронів Електронна мікроско-пія: растрова(SEM), просвічуюча (TEM), растрова тунельна (STEM) Спектроскопія харак- теристичних втрат енергії електронів (СПЕЕ)	Десорбція іонів елекtrонами
3.	Іони	Рентгеноспектральний аналіз з іонним збудженням Оптична спектроскопія збуджених атомів	Іонна Оже-спектроско-пія (IEOC) Іонно-нейтралізаційна спектроскопія	Мас-спектрометрія вторинних іонів (MCBI) Метод спектраль- ного іонного розсіювання Метод оберненого ядерного розсіювання (OPR)
4.	Електричне поле	Електроюмінісценція	Дзеркальна мікроскопія	Автоіонна мікро- скопія Іскрова мас- спектроскопія
5.	Ядерні реакції			Нейтронно- активаційний аналіз (NAA) Метод стимульо- ваної протонами ядерної реакції (PINR)

Таблиця 2

Аналітичні параметри основних спектральних методів контролю складу поверхні твердого тіла.

№ п/п	Аналітичні параметри	Методи аналізу поверхні			
		ЕСХА	ЕОС	СІР	МСВІ
1	2	3	4	5	6
1.	Спосіб збудження і енергія первинних частинок, кеВ	рентгенівське або ультрафіолетове (1 кеВ)	електрони (1-3 кеВ)	іони (0,5-3 кеВ)	іони (3-20 кеВ)
2.	Вакуум, Па	10^{-6} - 10^{-8}	10^{-6} - 10^{-8}	10^{-6}	10^{-5} - 10^{-6}
3.	Елементи таблиці, які визначаються: - діапазон - вибірковість - тах чутливість	$\lambda \geq 3$ висока —	$\lambda \geq 3$ висока легкі елементи	$\lambda \geq 3$ висока важкі елементи	$\lambda \geq 1$ висока елементи ІА, ПА, ІІВ
4.	Локальність: - по глибині, Å - по поверхні (Ø мм, мкм)	20-50 104	10-20 0,05-0,2	5 100	10-50 1-100
5.	Межі виявлення: - в моношарах, мм - в г/см ²	10-2 10-9	10-3 10-10	10-4 10-11	10-6 10-13
6.	Похибка вимірювань, %	10-20	5-20	< 10	< 5
7.	Швидкість аналізу	низька	середня	середня	середня

на міжфазній межі МФМ $Si-SiO_2$, морфології та електронної структури межі $Si-SiO_2$. Межа виявлення складає від 10^{-2} моношару або $10^{-9} \text{ Å}/\text{Å}^2$. Локальність якості аналізу може бути доведена до $0,1-0,5 \text{ Å}^{-2}$ (декілька мікрометрів чи нанометрів).

Метод ЕОС – електронної Оже-спектроскопії (AES – Auger Electron Spectroscopy) базується на збудженні поверхневих атомів пучком електронів з енергією 1 – 3 кеВ. Падаючий первинний електрон здійснює іонізацію атома з утворенням вакансії на одному із внутрішніх електронних рівнів. Ця вакансія замінюється електроном із зовнішнього рівня, а такий перехід супроводжується випусканням ще одного, так званого Оже-електрона. Корисний сигнал Оже-електрона є малим в порівнянні з фоном розсіяних електронів. Параметри даного методу є дуже близькими до методу ЕСХА але метод ЕОС має кращу локальність за глибиною, яка складає < 10Å.

Застосування методу для аналізу тонких дифузійних імплантаційних шарів $(0,5-2,0) \times 10^{-3} \text{ ієі}$ дає інформацію про природу хімічних зв'язків і його використовують для формування профілю розподілу домішки, особливо для тонких р-п-переходів з високою поверхневою концентрацією $> 10^{17} \text{ іі}^{-3}$. Даний метод використовують для аналізу поверхні, утвореної за допомогою плазмохімічних процесів.

Метод СІР – найновіший в даній групі методів. На досліджувану поверхню скеровують моноенергетичний пучок іонів певної маси і реєструють іони, пружно розсіяні поверхнею під певним кутом до напрямку первинного пучка [4, 6]. Енергетичний спектр розсіяних таким чином іонів характеризує склад поверхні. Енергія первинних іонів не перевищує 3 кеВ, а даний метод має максимальну локальність за глибиною, яка складає 5Å (один моношар). Найбільш доцільно даним методом визначати важкі метали в матриці легких (РЗМ в алюмінієвих сплавах).

Таблиця 3

Основні характеристики аналітичних методів для вимірювання концентраційних дифузійно-імплантаційних профілів розподілу домішок в субмікронній технології.

№ п/п	Характеристика методу	SEM/EDX	SEM/WDX	STEM	ESCA	AES	RBS	SIMS	NAA
1.	Зондує пучок	електр	електр	електр	фотон	електр	α -част	іони	нейтр
2.	Чутливість, см ⁻³	10^{19}	5×10^8	10^{20}	10^{19}	10^{18}	10^{17}	10^{13}	10^9
3.	Роздільна здатність, мкм	< 1	< 1	10^{-2}	< 0,1	< 0,1	5×10^{-3}	< 1	5×10^{-3}
4.	Точність, %	10	1	< 20	< 20	< 20	< 5	< 10	< 5
5.	Номер елемента	$\lambda \geq 10$	$\lambda \geq 5$	$\lambda \geq 10$	$\lambda \geq 3$	$\lambda \geq 3$	—	—	—

Метод MCBI – мас-спектрокопії вторинних іонів (SIMS – Secondary Ion Mass Spectroscopy) є найкращим за чутливістю серед методів профільного посегментного аналізу. Він базується на бомбуванні поверхні первинними іонами з енергією в декілька кеВ і мас-спектральною реєстрацією емітованих із поверхні вторинних іонів. Існує два варіанти MCBI: статичний і динамічний. В статичному варіанті густина первинного пучка складає $10^{-9} \text{ A}/\text{mm}^2$, що відповідає видаленню одного поверхневого моношару за 7-10 год. Тому локальність за глибиною складає 10 Å. В динамічному варіанті густина струму в 2–5 разів є вищою, ніж у статичному. Тому швидкість видалення збільшується, а локальність дещо зменшується до 20 Å. Особливістю даного методу є те, що він дає можливість визначення всіх елементів періодичної системи, ізотопного складу елементів, хімічного зв'язку. Діапазон концентрацій домішки, яка легко реалізується при даному аналізі, лежить в межах $10^{15} - 10^{21} \text{ m}^{-3}$. Тому даний метод визначає повну концентрацію аналізуючого домішкового елемента в структурах BIC і є ефективним інструментом для дослідження перерозподілу домішок на міжфазній межі $\text{Si} - \text{SiO}_2$ при протіканні реакцій на утворення дисиліциду титану.

Для аналізу морфології та електронної структури міжфазної межі $\text{Si} - \text{SiO}_2$, а також для дослідження фізичних та хімічних процесів, які протікають на ній, застосовується метод СПЕЕ – спектроскопія енергетичних втрат електронів високої роздільної здатності (ELS – Electron Energy Loss Spectroscopy).

Для неруйнівного аналізу перерозподілу атомів бору, фосфору та миш'яку на межі $\text{Si} - \text{SiO}_2$ використовуються процеси, що проходять з протіканням ядерних реакцій. Прикладом ядерної реакції, яка може використовуватись для визначення профілю бору, може бути реакція $^{10}\text{B}(p, \alpha)$ – як метод стимульованої протонами ядерної реакції (PINR – Proton Induced Nuclear Reaction).

При дослідженні дифузійно-імплантаційних структур широко використовують методи електронної спектроскопії: растрової (SEM – Scanning Electron Microscopy), просвічуючої (TEM – Transmission Electron Microscopy), растрової просвічуючої (STEM), растрової тунельної (STM – Scanning Tunneling Microscopy), які дозволяють, безпосередньо спостерігати структури з різними р-п-переходами і завдяки високій роздільній здатності виявляти точкові дефекти та їх комплекси з легуючими домішками. Чутливість даних методів за густиною дефектів складає $0,1 \text{ m}^{-2}$ з точністю 1–3%.

Модифікація методів SEM і STEM – введенням дефекторів рентгенівського випромінювання дає цілком нові складні методи: WDX (Wave length Dispersive X-ray) та EDX (Energy Dispersive X-ray). Вони дозволяють додатково отримувати інформацію про

хімічну та електронну будову функціонального шару структури BIC. При цьому просторова роздільна здатність зростає на порядок в порівнянні з електронними мікроаналізаторами. Це є особливо актуальним при вивченні електро-корозійних явищ в алюмінієвій металізації BIC та шаруватих структурах.

При дослідженні дефектності функціональних шарів структур IC особливо оксидно-дифузійних та імплантаційних досить часто використовують методи ЕПР – електронного парамагнітного резонансу (ESR – Electron Spin Resonance) та ЯМР – ядерного магнітного резонансу (PNMR – Proton Nuclear Magnetic Resonance), а також неруйнуючі методи рентгенівської топографії (XRT – X-Ray Topography), що характеризуються високою роздільною здатністю [11, 12], наприклад, при дослідженні гетерних шарів.

Характеристики основних із описаних вище аналітичних методів, які використовують в субмікронній та нанотехнологіях подані в табл. 3 та на рис.1.

При переході в субмікронний та нанодіапазони особливий інтерес представляють спектральні методи аналізу поверхні та приповерхневих шарів. Їх використання зумовлене необхідною локальністю,

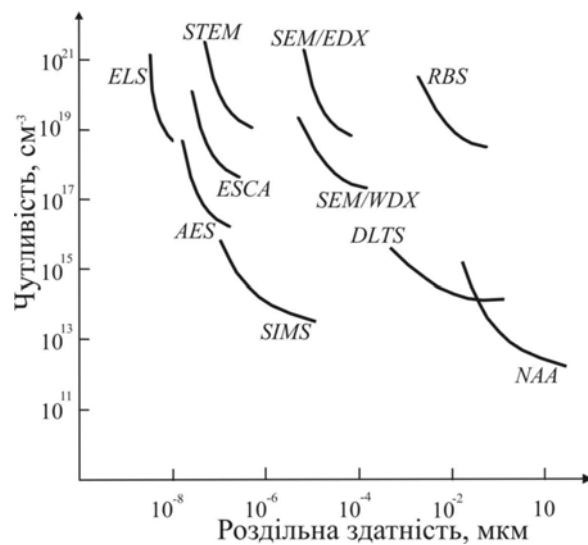


Рис. 1. Діапазон застосування аналітичних методів дослідження в мікроелектроніці.

глибиною проникнення пучка та чутливістю до заданих елементів.

Характеристика параметрів цих методів зведена в табл. 4. Для дослідження взірців вказаними методами необхідно здійснювати їх препарування. Пошарове травлення структур проводиться за допомогою вибірових травників, в тому числі плазмохімічних, які діють безпосередньо на плівку чи підкладку. При пошаровому травленні перехідного шару важливо, щоб всі його компоненти видалялись з однаковою швидкістю. Для цього використовують анодне окислення поверхні з наступним іонним травленням оксиду із швидкістю 100–200 Å/хв.

1.1 Методи Оже-спектрометрії для аналізу структур BIC

Таблиця 4

Характеристика спектральних методів аналізу поверхні та перехідних шарів

№ п/п	Метод	Діаметр пучка, мкм	Глибина проникнення		Чутливість, долі ат	Елементи, що аналізуються
			мкм	ат. шарів		
1.	Флюорисцентна рентге-нівська спектроскопія	104	3-100	104 - 3×10^5	10-6 -10-4	$\lambda \geq 9$
2.	Електронний мікроаналіз	1	0,03 - 1	102 - 3×10^3	10-4-10-3	$\lambda \geq 4$
3.	Мас-спектрометрія	10	1 - 10	3×10^3 - 3×10^4	10-8 -10-5	вся табл. Менделєєва
4.	Спектрометрія розсіяних іонів	103	—	1	10-3 -10-2	крім Н і Не
5.	Мас-спектрометрія вторинних іонів	103	—	3	10-5 -10-4	вся табл. Менделєєва
6.	Іонний мікроаналіз	1 - 10	—	10 - 1000	10-7 -10-4	вся табл. Менделєєва
7.	Електронна Оже-спектрометрія	25	—	2 - 10	10-8 -10-7	крім Н і Не
8.	Скануючий Оже-мікроаналіз	4 - 15	—	2 - 10	10-3 -10-2	крім Н і Не
9.	Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія	104	—	2 - 10	10-4 -10-2	крім Н і Не

Досліджувались Оже-спектри плівок SiO_2 , Si_3N_4 , та Al_2O_3 , які використовуються в субмікронній технології ВІС. Використання методу електронної Оже-спектрометрії пов'язане з накопиченням статичного електричного заряду на поверхні діелектрика при його опроміненні електронним пучком. В Оже-спектрах таке накопичення заряду проявляється у вигляді зсуву Оже-ліній по енергетичній шкалі, спотворенні їх форми та зміні інтенсивності. Для усунення цього ефекту розроблений метод, що дозволяє мінімізувати ефект поверхневого заряду, шляхом підбору кута падіння первинного пучка та використовуючи компенсуючий електронний пучок низької енергії. Визначення коефіцієнта вторинної емісії в залежності від енергії та кута падіння первинного пучка проводилось на тонких плівках SiO_2 та Si_3N_4 на монокремній КДБ-80(100) товщиною 0,5 і 0,15 мкм відповідно, Оже-спектри оксиду алюмінію реєструвались на пластині полікристалічного корунда товщиною 1–2 мм. Плівки використовувались як маски для амплітудно-фазозсувних фотошаблонів. Дослідження проводились на Оже-спектрометрі 09ИОС-10-005 з підкладкотримачем, що забезпечував їх поворот відносно електронного пучка на кут 0-90°. Залежність коефіцієнта вторинної емісії σ як відношення вторинного струму i_s до первинного i_p подано на рис.2.

Крива залежності $\sigma(\theta)$ для SiO_2 проходила через точку $\sigma = 1$ при 50° і 45° для плівки Si_3N_4 . В області кута падіння $>50^\circ$ проходить позитивне зарядження поверхні діелектрика і реєструються стабільні Оже-спектри, але співвідношення інтенсивностей ліній сильно порушується.

Компенсація такого спотворення проводилась додатковою електронною гарматою нейтралізації заряду в інтервалі кутів падіння 50-90° при низьковольтній прискорюючій напрузі $U = 20B$.

Оже-спектри плівок SiO_2 , Si_3N_4 та Al_2O_3 , які виконані з перекомпенсацією поверхневого заряду при $E_p = 3000eV$ представлені на рис.3. Даний метод широко використовується для оцінки якісного вскриття контактів, визначення стехіометричного складу плівок, якісної оцінки контактних площадок металізації перед їх розварюванням в корпус.

1.2 Оже-спектрометрія ПХТ

В технологічних процесах плазмохімічного травлення при формуванні топології ВІС широко використовують відповідну плазму для забезпечення анізотропності травлення. Дисоціація молекул робочого газу приводить до утворення в плазмі речовин, які вступають у взаємодію з матеріалом, що

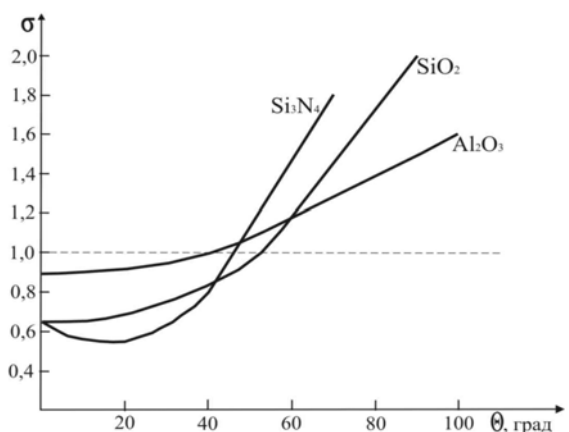


Рис. 2. Залежність коефіцієнта вторинної Оже-емісії від кута падіння первинного пучка θ .

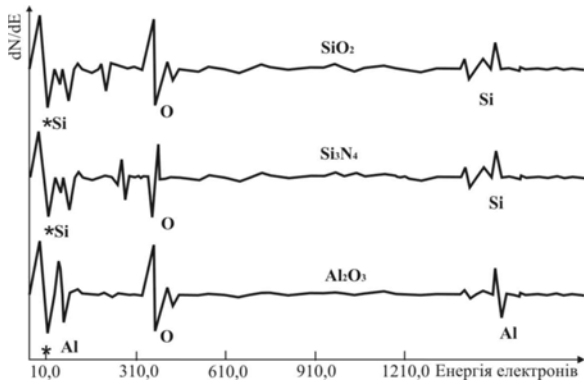


Рис. 3 Оже-спектри діелектричних плівок SiO_2 , Si_3N_4 та Al_2O_3 , отриманих із застосуванням пучки нейтралізації.

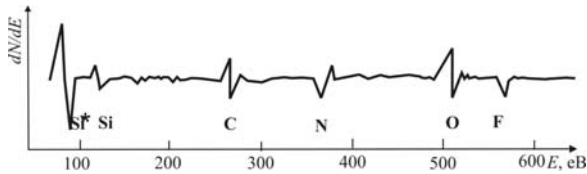


Рис. 4 Оже-спектр поверхні монокремнію після ПХТ маски $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$.

травиться. Тому необхідно оцінювати степінь чистоти обробленої поверхні і досліджувати механізм взаємодії хімічно-активної плазми з матеріалами структур ВІС. Для вирішення таких задач необхідно знати елементний склад приповерхневих шарів, який можна якісно визначити методом Оже-спектроскопії. Сучасні Оже-спектрометри 09ИОС-3 і 09ИОС-10-005 дозволяють аналізувати поверхню з високою чутливістю і роздільною здатністю.

Даний метод використовують для визначення якості травлення плазмою моно- і полікремнію, SiO_2 , Si_3N_4 , ФСС з використанням хладону-14 (CF_4), хладону-218 (C_3F_8), хладону-23 (CHF_3) на установці плазмохімічного травлення 08ПХО-100Т-005. Оптимальну потужність ($0,1 - 0,3 \text{ А} \cdot \text{д} / \text{см}^2$) і витрати хладону в межах $3,2 - 9,1 \text{ л} / \text{д} \cdot \text{д}$ оцінювали за наявністю вуглецю і фтору на отриманій поверхні та по зміні селективності травлення.

На рис.4 і в табл.5 подані Оже-спектри поверхні кремнію після травлювання двошарового діелектрика локального оксидування $\text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$ в плазмі хладону-218 (C_3F_8) і зміну селективності травлення залежно від типу хладону за допомогою спектрометра 09ИОС-10-005. Найвища чистота і селективність досягається ПХТ маски локального

оксидування в плазмі хладону-23 (CHF_3) та використанням реакторів електронно-циклотронного резонансу. Як бачимо, кожен хімічний елемент характеризується своїми піками. Кількісний аналіз хімічного складу поверхні проводиться на основі вимірювань інтенсивності Оже-пиків. Атомна частка i -го елемента в загальному випадку визначається за формулою:

$$C_i = \left(\frac{P_i}{P_A^i} \right) / \left(\sum_j \frac{P_j}{P_A^j} \right), \quad (1)$$

де P_i – висота відповідного Оже-піка; P_A^i – коефіцієнт відносної чутливості, для даного піка, який визначається глибиною виходу Оже-електрона, фактором розсіювання і перерізом іонізації для даного Оже процесу.

II. Контроль складу тонких функціональних шарів структур ВІС

Описані вище методи успішно використовуються і для пошарового контролю складу плівок функціональних шарів. Послідовне видалення шарів здійснюється за допомогою катодного (іонного) розпилення, при якому легко керувати енергією, густиною струму, розміром і кутом падіння первинного іонного пучка. Швидкості іонного травлення можуть змінюватись в досить широких межах: від одного моношару за декілька годин до сотні ангстрем на секунду.

Важливою проблемою при цьому є збереження планарності дна кратера іонного травлення, яка досягається скануванням іонного пучка та вибором відповідних режимів травлення. Розглянемо декілька прикладних методів із субмікронної технології ВІС.

2.1 аналіз поліцидних плівок методом МСВІ.

Основна перевага методу полягає у високій чутливості до малих концентрацій домішок і в його локальності. В даному випадку він використовувався для визначення фазового складу силіциду (поліциду) при його формуванні як розводки в структурах ВІС.

Для зниження перехідного опору в контактних вікнах і опорі першого рівня розводки (полікремнієвого) використовують силіцид або поліцид[6,7]. Таку плівку дисиліциду титану наносили на установці «Ораторія 5» з використанням мозаїчної мішені із титану та кремнію у співвідношенні $\text{Ti} : \text{Si} = 1 : 2$, тобто ближчого до

Таблиця 5

Залежність селективності ПХТ від типу хладону.

№ п/п	Склад плазми	Відношення інтенсивностей Оже сигналів Si/C	Відношення швидкостей травлення $V_T(\text{SiO}_2)/V_T(\text{Si})$
1	хладон 14 (CF_4)	0,7	1,2
2	хладону 218 (C_3F_8)	0,12	6,8
3	хладону 23 (CHF_3)	0,03	>30

стехіометричного складу $TiSi_2$. Режим розпилення мішені:

$$P_{діа} = (3-4) \times 10^{-3} \text{ мм.рт.ст.},$$

$U = 380 \pm 20 \text{ В}$, $I = 1,5-2 \text{ А}$. Після напилення плівки величина поверхневого опору складала $200 \pm 20 \text{ Ом/}\ell$. Для одержання необхідної величини поверхневого опору і утворення стійкої фази $TiSi_2$ її імпульсно відпалювали на установці «Фотон 3-100» в інтервалі температур $750-950^\circ\text{C}$. Після імпульсного фотонного відпалювання величина поверхневого опору знизилась до рекордно низького значення $12 \pm 2 \text{ Ом/}\ell$, що свідчить про утворення фази дисиліциду титану $TiSi_2$.

Аналіз плівок $TiSi_2$ проводився методом МСВІ на мас-спектрометрі типу МС-7201. Стехіометричне

співвідношення Ti і Si досліджувалось на плівках товщиною 800\AA . Типова залежність інтенсивностей струмів вторинних іонів Ti^+ і Si^+ в початковий період розпилення плівки пов'язані з наявністю на її поверхні домішок у вигляді сполук вуглецю.

В області міжфазної межі розділу між плівкою $TiSi_2$ та кремнієм видно зміну фазового складу. Крім цього, кремній в більшій мірі і на великій відстані від підкладки вступає в хімічні зв'язки з домішками C або O_2 . Такий процес вимагає відповідного удосконалення хімічної обробки перед формуванням такої плівки з використанням високоефективного розчину надтощої кислоти в пергідроні або формування дисиліцидної плівки титану газозафазною реакцією силанової технології на основі аморфного кремнію[6,7].

2.2 Визначення масової концентрації P_2O_5 в плівках фосфоросилікатного скла (ФСС) методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії [10].

Відомо, що валентне коливання зв'язку фосфору з киснем ($P=O$) у ФСС має частоту 1330см^{-1} . Тому смугу поглинання, зумовлену цим коливанням, можна вибрати як аналітичну смугу для проведення кількісного аналізу. Оскільки його інтенсивність зв'язана не тільки з концентрацією фосфору у ФСС, але і з його товщиною шару поглинання, аналіз виконувався за відносною інтенсивністю смуг 1330 і 1090см^{-1} , де смуга 1090см^{-1} відповідає коливанням зв'язку у плівках SiO_2 ($Si=O$). У цьому разі усувається вплив товщини плівки на кореляцію між даними ІЧ-спектрів поглинання і вмісту P_2O_5 .

Спектр поглинання записувався на двопробеному спектрофотометрі в робочому діапазоні $1600-700\text{см}^{-1}$ (ИКС-29, SPECORD-M82). Оптимальними для вимірювання ІЧ-спектрів поглинання товщини плівок ФСС і Si складали $0,5-1,0\text{мкм}$ і $350-450\text{мкм}$ відповідно. Метод дозволяє визначити концентрацію P_2O_5 в діапазоні концентрацій $0-30\%$ з точністю $<1\%$.

Визначення концентрацій P_2O_5 у ФСС за допомогою ІЧ-спектрів поглинання відноситься до неруйнівних методів і визначається високою експресністю та інформативністю. Для цього попередньо відпалену плівку ФСС на бі-пластинах поміщали в «канал взірця» і реєстрували пропускання в інтервалі частот $1600-700\text{см}^{-1}$. Наявність в спектрі смуги при 1330см^{-1} свідчить про наявність фосфорного оксиду в SiO_2 . Інтегральна інтенсивність визначалась як добуток лінійної інтенсивності на її півширину. Величина R , яка пов'язана з масовою концентрацією ФСС, визначається через відношення інтегральних інтенсивностей смуг 1330 і 1090см^{-1} формулою:

$$R = \frac{(AB)np(CD)}{(A'B')np(C'D')}, \quad (2)$$

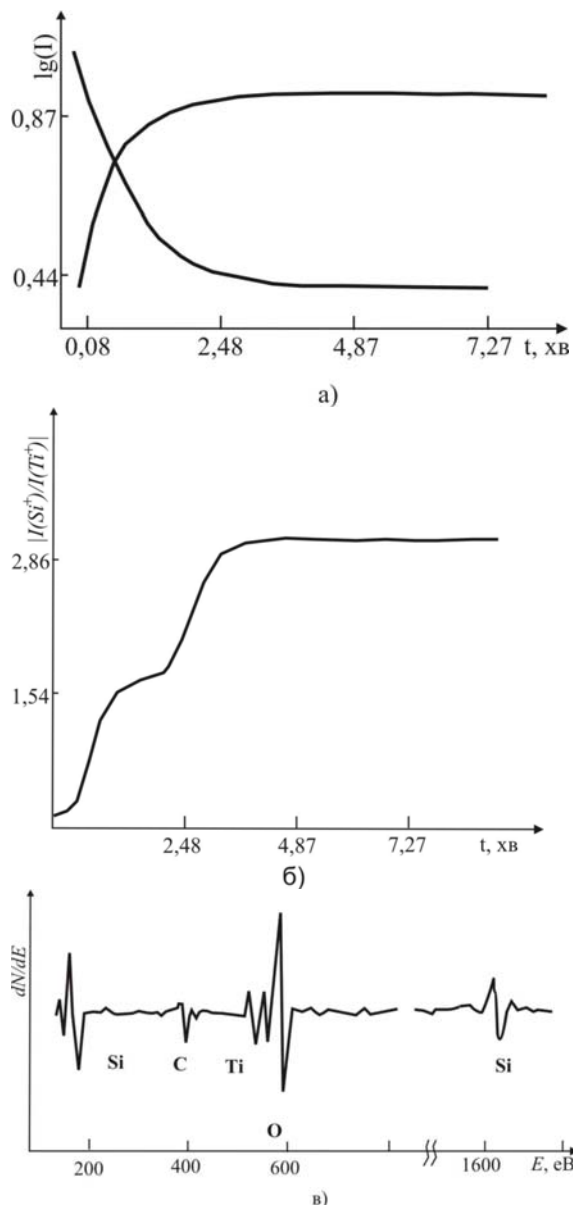


Рис.5 Залежність інтенсивностей вторинних іонів Ti^+ і Si^+ та їх відношень від часу розпилення поліциду та її Оже-спектр.

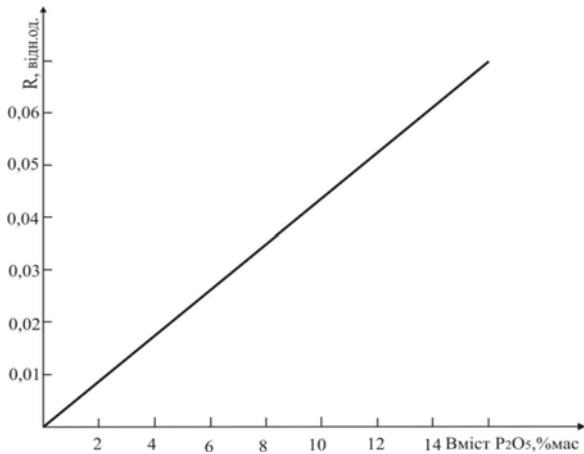


Рис. 6. Залежність відносних інтегральних інтенсивностей ІЧ-спектру від вмісту P_2O_5 у ФСС.

де (AB) і $(A'B')$ – лінійні інтенсивності смуг 1330 і 1090см^{-1} , а (CD) і $(C'D')$ – їх півширини в мм.

На рис.6 за значенням R знаходять відповідну концентрацію P_2O_5 у плівці ФСС. Останні використовують в субмікронній технології високого рівня для міжшарової ізоляції і пасивуючого покриття по металізації.

2.3. Визначення масової концентрації оксиду бору B_2O_3 в плівках боросилікатного скла (БСС) [10].

Валентні зв'язки бору з киснем $(B-O)$ в БСС мають частоту коливань $1260-1300\text{см}^{-1}$, а коливання $Si-O-B$ – 920см^{-1} . Склад плівок БСС визначають, як і у випадку ФСС, виходячи із кореляційної залежності відносних інтегральних інтенсивностей або площ $B-O$ -смуги до аналогічної величини $Si-O$ -смуги та масовим (мольним) вмістом B_2O_3 за графіком рис.7.

2.4. Визначення характеристик нітридних плівок методом інфрачервоної спектроскопії.

Шари нітриду кремнію застосовують як маску

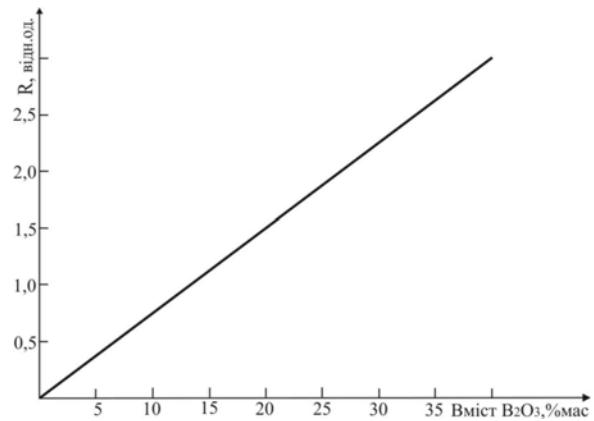


Рис. 7. Залежність відносних інтегральних інтенсивностей ІЧ-спектру від вмісту B_2O_3 у БСС.

при локальному оксидуванні, як діелектрик для міжшарової ізоляції, як пасивуюче покриття, як складову частину підзатворного діелектрика. Тому властивості плівок Si_3N_4 визначають способами і умовами процесів їх формування, а це означає, що при аналізі їх ІЧ-спектрів поглинання необхідно виходити із того, які властивості плівок Si_3N_4 визначаються методом їх формування.

Термічний метод полягає в нагріванні монокремнію в атмосфері азоту або аміаку до температури $750-1200^\circ\text{C}$. В цих умовах формується дрібнокристалічна фаза $\beta-Si_3N_4$ з максимальною смугою поглинання в ІЧ-спектрі на частоті 930см^{-1} , яка зумовлена коливаннями $Si-N$ -зв'язків.

У хімічному методі одержання плівок Si_3N_4 використовують реакцію взаємодії моносілану (дисилану) SiH_4 (Si_2H_6) або тетрахлориду кремнію $SiCl_4$ з азотом або аміаком при температурі $730-770^\circ\text{C}$ в реакторах пониженого тиску «Ізотроп-4». В ІЧ-спектрах таких плівок основна смуга поглинання знаходиться в області частот $780-1000\text{см}^{-1}$, а характерні піки при 920 і

Таблиця 6

Інфрачервоні спектри поглинання нітридних плівок.

№ п/п	Тип коливань	Методи формування нітридних плівок, v cm^{-1}								
		Тер- мічний	Плазмохімічний				Хімічний			Катодний
SiH_4 + N_2	$\text{SiH}_4 + \text{N}_2$ + NH_3		SiH_4 + N_2O	SiH_4 + NH_3	SiCl_4 + NH_3	SiH_4 + N_2	SiH_4 + NH_3			
1.	Si–N _в	930	720-1060	860	860	855-880	780-1000	920	860	880
2.	N–H _в			3200	3200				3318-3354	
3.	Si–N–Si _в					610-650				
4.	Si–H _в			2120	2120	2150-2164			2120-2160	2100
5.	Si–O _в				810-1100					
6.	Si–O _д				440					
7.	O–H _а				3500					

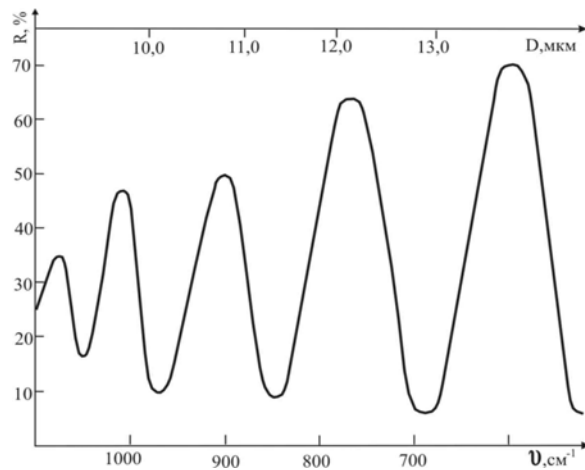


Рис. 8. ІЧ-спектральна характеристика КЕС.

860нм^{-1} відповідають структурі Si_3N_4 .

У плазмохімічних процесах осадження плівок Si_3N_4 використовують реакції взаємодії силану (дисилану) з аміаком чи азотом, але тільки в умовах височастотного ($13,56\text{МГц}$) тліючого розряду. Для таких нітридних плівок характерне зміщення максимальної смуги $\text{Si}-\text{N}$ в область частот $855-880\text{нм}^{-1}$ в залежності від співвідношення реагентів. ІЧ-спектри нітридних плівок визначаються технологічним процесом їх формування.

Крім інтенсивної смуги $\text{Si}-\text{N}$ в ІЧ-спектрі плівки Si_3N_4 можуть мати також смуги поглинання слабкої інтенсивності на частотах $3318-3354\text{нм}^{-1}$ і $610-650\text{нм}^{-1}$, за які відповідають валентні зв'язки $\text{N}-\text{H}$ і деформаційні коливання групи зв'язків $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$. Утворення зв'язку $\text{N}-\text{H}$ свідчить про наявність амінного комплексу. Слабка смуга поглинання $2150-2164\text{нм}^{-1}$ характеризує коливання зв'язку $\text{Si}-\text{H}$. Якщо в спектрі плівки Si_3N_4 з'являється смуга $1050-1230\text{нм}^{-1}$, що характеризує зв'язок $\text{Si}-\text{O}$ – це означає, що сформувався оксинітрид кремнію $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$. При заміні аміаку азотом в плазмохімічному процесі може утворюватись також аморфна фаза $\alpha-\text{Si}_3\text{N}_4$.

При отриманні нітридної плівки методом реактивного катодного розпилення використовується реакція кремнію з плазмою азоту при низькій температурі внаслідок енергії розряду іонів азоту (N^+), які бомбують кремнієву мішень.

Особливості ІЧ-поглинання нітридних плівок, сформованих різними технологічними процесами подано в табл.6. Їх спектри знімалися на спектрофотометрах ИКС-22, ИКС-29, SPICORD-75.

2.5.Визначення товщини епітаксійних шарів кремнієвих епітаксійних структур безконтактним методом [6,16].

Безконтактний метод вимірювання товщини епітаксійного шару базується на оптичній інтерференції інфрачервоного променя при відбиванні його від міжфазної межі монокремній-

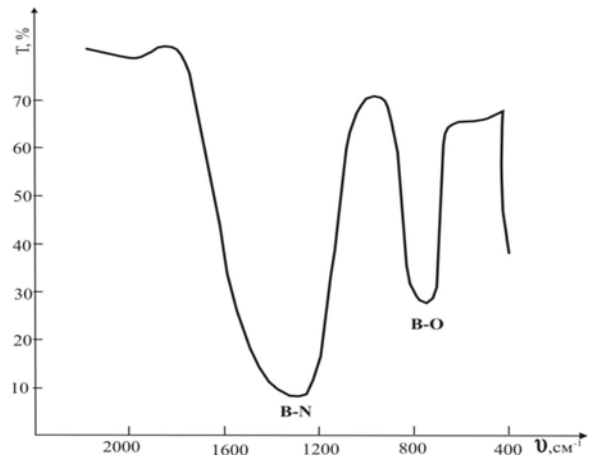


Рис. 9. ІЧ-спектр пропускання ТПД із BN.

епітаксійна плівка. Такі КЕС є основою для формування Bi-K-MON структур ВІС. В цьому методі використовується ІЧ-спектральна характеристика кремнієвих епітаксійних структур (рис. 8).

Якщо використати лінійну діаграму спектрограми, то товщина епітаксійної плівки n-типу на кремнієвих підкладках КДБ10(III)-4° буде визначатись як:

$$d = \frac{A \times 10^4}{\Delta l}, \quad (3)$$

де A – калібрувальний коефіцієнт спектрофотометра SPICORD-82M; Δl – відношення між інтерференційними максимумами до її порядку.

На точність виміру суттєво впливає якість перехідного шару епітаксія – підкладки, що дещо приводить до спотворення інтерференційної картини. Цей вплив суттєво зменшується передепітаксійною обробкою кремнієвих підкладок із структурами в хлористому водні.

2.6. Метод контролю якості дифузійного планарного джерела із нітриду бору (BN).

Для оцінки якості дифузійних процесів з використанням планарних джерел, зокрема, нітриду бору чи метафосфату алюмінію та самих планарних джерел розроблена методика експрес-контролю з використанням ІЧ-спектру. На рис.9 подано ІЧ-спектр піролітичного нітриду бору.

Величина піку $\text{B}-\text{O}$ вказує на допустиму кількість окисленого бору, тобто на його активність. Його допустима концентрація не повинна перевищувати 25%. Для підвищення активності такого джерела використовується його термічна активація в атмосфері азоту при $T = 1170^\circ\text{C}$ протягом 1–2 годин.

Висновки

Розглянуті нами спектральні методи аналізу субмікронної технології складають аналітичну основу фізико-хімічних досліджень як на етапі розробки, так і на етапі серійного виробництва структур ВІС з метою забезпечення прогнозованої їх якості, і охоплюють широкий діапазон спектрів від

інфрачервоних хвиль, прозорих для кремнію, до частинок у вигляді пучків електронів, протонів, нейтронів та α -частинок. Спектрометрія разом з тестовим контролем є унікальним аналітичним інструментом в дослідженні субмікронних та наноструктур, при проектуванні сучасних виробів

мікроелектроніки та мікросистемних пристроїв.

Мельник П.І. – доктор технічних наук, професор;
Новосядлий С.П. – доктор технічних наук, професор;
Бережанський В.М. – аспірант кафедри;
Вівчарук В.М. – аспірант кафедри.

- [1] Моделирование полупроводниковых приборов и технологических процессов. Последние достижения. Под ред. Д.Миллера. пер. с англ. – М: Радио и связь.- 1989г., 203с.
- [2] В.Риггс, М.Паркер Анализ поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В кн.: Методы анализа поверхности. М: Мир.-1979 –с.137-157.
- [3] И.А.Мак-Хью Вторичная ионная масс-спектроскопия. В кн.: Методы анализа поверхности. М: Мир.-1979 –с. 276-289.
- [4] Технология СБАС. Под ред. С.Зи. пер. с англ. М.: Мир,-1986, в 2-ух томах.
- [5] МОП БИС. Моделирование элементов и технологических процессов. Под ред. П.Антонетти, Д.Антониадиса, Р.Даттона, У.Оуадхома, пер. с англ. – М.: Радио и связь, - 1988. – 406 с.
- [6] Новосядлий С.П. Фізико-технологічні основи субмікронної технології великих інтегральних схем. – Івано-Франківськ, Сімик – 2003, 351С. (монографія).
- [7] Новосядлий С.П. Механізми формування плівок дисиліциду титану в реакторі зниженого тиску на основі аморфного кремнію. // Металофізика і новітні технології. – 2001 –т.23, №5, - с.597-608.
- [8] Новосядлий С.П. Технологічний САПР на основі тестових структур.//Фізика і хімія твердого тіла. – 2002, - Т3, №1, с.179-189.
- [9] Новосядлий С.П. Плазмохімічні процеси в системній технології великих інтегральних схем. // Вісник Харківського університету. Серія фізична. «Ядра, частинки, поля».-1999 - № 373,-с.58-62.
- [10] Новосядлий С.П. Аналітичні фізико-хімічні методи аналізу і контролю в системній технології БИС. // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. – 1999, № 3, -с. 30-38.
- [11] В.М.Колешко, П.П.Пойденко, Л.Д.Буйко. Контроль в технологии микроэлектроники. – Минск: Наука и техника. – 1989 -311с.
- [12] О.Д.Протопопов, А.А.Свентицкий Методологические вопросы послойного анализа многокомпонентных материалов // Электронная промышленность 1990, -№ 10.- с. 7-11.
- [13] Г.С.Дорджин, В.Н.Лактюшин. Автоматизированная установка релаксационной спектроскопии глубоких уровней для контроля полупроводниковых структур и приборов. //Электронная промышленность – 1990 - № 10, с. 36-39.
- [14] Бермал Л.С., Лебедев А.А. Емностная спектроскопия глубоких спектров в полупроводниках. М.: Наука-1991, с.7-175.
- [15] P.D.Kizcher, W.J.Ichatt, L.V.Maracas et al. The analysis of exponential and nonexponential transients in deep-level transient spectroscopy.// J.Appl Phys. – 1981 - №52(1), November, p.6462-6470.
- [16] Ю.И.Уривский Совершенствование методов оптической фотолинтографии.// Электронная промышленность 1999, -№ 12.- с. 29-35.
- [17] L.E.Davis et al. Handbook auger electron spectroscopy. – Minnesota, PEI.Ins. 1986.-252p.
- [18] А.С. №1597043. СССР, МКИ НОИЛ 23/18. Способ создания защиты поверхности интегральной схемы с алюминиевой металлизацией./ Новосядлий С.П., Гнып Н.Д., Балоган Я.М. (СССР) - № 429998. Заявлено 25.08.1987, опубл. 1.06.1990. ДСП.
- [19] Новосядлий С.П., Мельник П.І. Вуглець в кристалічній ґратці монокремнію.// Фізика і хімія твердого тіла. – 2002, т.3, № 2.-с.348-350.

P.I. Melnyk, S.P. Novosyadly, V.M. Berezhansky, V.M. Vivcharuk

A Spectrometry in Submicron Technology of Large-Scale Arrays

The Precarpathian National University, T. Shevchenko Str., 57, 76025, Ivano-Frankivsk Ukraine,
e-mail: nsp@pu.if.ua, berezhansky@mail.ru, vivov@bigmir.net

A presence of atoms of basic elements and admixtures in semiconductor, and also character of their division in a volume determine the fundamental electrical and physical parameters of structures of large-scale arrays. The control of composition of crystalline structure gives primary information for subsequent researches of crystalline and electronic structure, character of chemical connection, degrees of alloying, imperfectness. The control of composition acts especially large part at the decision questions of manufacturing the homogeneously alloyed layers and crystals and crystals with the set concentration type in the active areas of submicron structures. The analytical side of such researches is a spectrometry.